

**Hydrogen generation in reformer with feed containing hydrocarbons, used in vehicle with fuel cell supplying drive or electricity consumers, use of (partial) recycling of gas containing hydrogen**

Patent Number: DE19934649  
Publication date: 2001-01-25  
Inventor(s): STROBEL BARBARA (DE); HIMMEN MICHAEL FELIX (DE)  
Applicant(s): DAIMLER CHRYSLER AG (DE)  
Requested Patent: DE19934649  
Application Number: DE19991034649 19990723  
Priority Number(s): DE19991034649 19990723  
IPC Classification: C01B3/22; H01M8/06  
EC Classification: H01M8/06B2, C01B3/38, C01B3/38A, C01B3/48  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

In the generation of hydrogen (H<sub>2</sub>) in a reformer supplied with a mixture (II) containing hydrocarbons, the gas containing H<sub>2</sub> produced is (partly) recycled to the reformer and added with (II).

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

DOCKET NO: E-42069

SERIAL NO: \_\_\_\_\_

APPLICANT: R. Baird et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100

(12)



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 34 649 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 B 3/22**  
H 01 M 8/06

②1 Aktenzeichen: 199 34 649.6  
②2 Anmeldetag: 23. 7. 1999  
④3 Offenlegungstag: 25. 1. 2001

DE 199 34 649 A 1

⑦1 Anmelder:  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦2 Erfinder:  
Himmen, Michael Felix, Dipl.-Chem., 58730  
Fröndenberg, DE; Strobel, Barbara, Dipl.-Ing.,  
89160 Dornstadt, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 198 40 216 A1  
DE 197 27 841 A1  
DE 40 10 604 A1  
DE 40 05 468 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff, insbesondere zum Einsatz in Brennstoffzellen, mittels Reformierung von Kohlenwasserstoffen

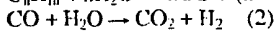
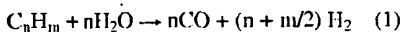
⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff in einem Reformer, dem ein kohlenwasserstoffhaltiges Gemisch zugeführt wird, wobei der erzeugte Wasserstoff vorzugsweise einer Brennstoffzelle zur Stromerzeugung zugeleitet wird. Um die Bildung von Ruß im Reformer herabzusetzen und die Ausbeute an Wasserstoff sowie den Wirkungsgrad der Stromerzeugung zu erhöhen, wird vorgeschlagen, zumindest ein Teil des vom Reformer erzeugten Gases vor und/oder nach Zuleitung in die Brennstoffzelle zum Reformer zurückzuleiten und diesem erneut zuzuführen. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Wasserstofferzeugung in Fahrzeugen mit Brennstoffzellenantrieb.

DE 199 34 649 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff in einem Reformier, dem ein kohlenwasserstoffhaltiges Gemisch zugeführt wird gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Insbesondere soll der erzeugte Wasserstoff zur Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle verwendet werden.

Zur Erzeugung von Wasserstoff wird häufig das katalytische Reformieren von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf eingesetzt. Ziel des Spaltverfahrens ist die möglichst vollständige Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff und Kohlenmonoxid, verbunden mit einer Umsetzung des Kohlenmonoxids zu Wasserstoff gemäß den nachfolgenden Reaktionsformeln:



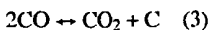
Die Reaktion (2) wird als Shift-Reaktion bezeichnet. Die Reaktionswärme für die endothermen Spaltreaktionen wird bei der Dampfreformierung durch indirekten Wärmeaustausch aufgebracht. Im autothermen Reaktor liefern simultan ablaufende, stark exotherme Oxidationsreaktionen die notwendige Spaltenergie. Weiterhin ist auch die Reformierung mittels partieller Oxidation ohne Zugabe von Wasserdampf bekannt.

Bei der autothermen Reformierung wird die zur Spaltung der Kohlenwasserstoffe nötige Energie durch teilweise Verbrennung des Einsatzgases mittels Luft oder reinem Sauerstoff aufgebracht.

Das vom Reformier erzeugte Gas wird in einer Gasreinigungsstufe einer Nachbehandlung unterzogen, aus der beim autothermen, mit Luft betriebenen Reaktor die folgenden Gase als Hauptkomponenten austreten:  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  und Spuren von  $CH_4$  und  $CO$ .

Der in diesem Gemisch enthaltene Wasserstoff kann entweder zur Gewinnung reinen Wasserstoffs abgetrennt oder beispielsweise zur Stromerzeugung als Brennstoff einer Brennstoffzelle zugeführt werden. Das aus der Brennstoffzelle austretende Gas enthält neben den genannten Komponenten noch etwa 20% der Eingangskonzentration Wasserstoff.

Ruß-Bildung ist eine unerwünschte Nebenreaktion bei der Dampfspaltung, da dieser die eingesetzten Katalysatoren deaktiviert. Hierbei spielt die folgende, als Boudouard-Gleichgewicht bezeichnete Reaktion eine Rolle:



Es handelt sich hierbei um ein druck- und temperaturabhängiges chemische Gleichgewicht. Im allgemeinen wird der Ruß-Bildung durch eine ausreichend hohe Zumischung von Wasserdampf begegnet, der die thermodynamischen Bedingungen verschlechtert, unter denen Ruß, d. h. Kohlenstoff wie auch schwere Kohlenwasserstoffe, entstehen kann.

Heutzutage besteht das Bedürfnis, mittels Reformierung von Kohlenwasserstoffen den für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge notwendigen Wasserstoff bereitzustellen. Dies kann im Fahrzeug selbst geschehen, wobei üblicher Kraftstoff wie Benzin dem Reformier zugeleitet wird. Das den Reformier verlassende wasserstoffhaltige Gasgemisch wird dann einem Brennstoffzellensystem zugeführt, das die bei der Oxidation des Wasserstoffs freiwerdende chemische Energie in elektrische Energie umwandelt. Als Oxidationsmittel kann Luft verwendet werden. Hierbei wird etwa 80% des zugeführten Wasserstoffs in der Brennstoffzelle verbraucht und der verbleibende Rest wird bisher in einem ka-

talytischen Brenner verbrannt, der katalytisch Wasserstoff und Methan-Reste dieses Gemischs mit Luft vollständig in  $CO_2$  und  $H_2O$  verbrennt und Wärme erzeugt.

Aus der US-4240805 ist ein Verfahren zum Regenerieren eines Reaktors für das Dampfreformieren bekannt. Hierzu werden zwei Reaktoren parallel derart geschaltet, daß ein Reaktor regeneriert wird, während der andere Wasserstoff erzeugt. Das Regenerieren erfolgt durch Zuleiten der anodenseitigen Abgase einer Brennstoffzelle, wobei die wasserstoffhaltigen Gase zusammen mit Luft im Reaktorinneren verbrannt werden, um die bei der Wasserstoffherstellung verbrauchte Reaktionswärme zurückzugewinnen. Anstelle einer eigens vorzuschenden Luftzuleitung wird auch die Zuleitung der Kathodenabgase der Brennstoffzelle vorgeschlagen, die Sauerstoff und Wasser enthalten. Dieses Verfahren dient alleine zur Regenerierung eines Reaktors und zur Wärmerückgewinnung im Parallelbetrieb und ist für den Dauerbetrieb mit einem einzelnen Reformierreaktor nicht geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den Wirkungsgrad der Reformierung von Kohlenwasserstoffen zu erhöhen, wozu insbesondere eine verminderte Ruß-Bildung erzielt werden soll, sowie den Wirkungsgrad der Stromerzeugung einer nachgeschalteten Brennstoffzelle zu verbessern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird das von dem Reformier erzeugte wasserstoffhaltige Gas wenigstens zum Teil dem Reformier wieder zugeführt, wobei das von dem Reformier erzeugte wasserstoffhaltige Gas vor der Rückführung ganz oder zum Teil einem Brennstoffzellensystem zur Stromerzeugung zugeleitet worden sein kann. Wie eingangs geschildert, enthält das durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen erhaltene Gas neben Wasserstoff einen hohen Anteil von  $CO_2$ . Durch die erfindungsgemäße Rückführung eines Teils des den Reformier verlassenden Stoffstromes wird folglich eingangsseitig im Reformier die  $CO_2$ -Konzentration erhöht, wodurch das Boudouard-Gleichgewicht (3) nach links verschoben wird. Die Ruß-Bildung wird folglich verringert und der Anteil an  $CO$  erhöht. Dieses  $CO$  steht für die spätere Bildung von Wasserstoff durch die Shift-Reaktion (2) zur Verfügung und stellt daher ein Nutzgas dar. Somit wird durch das erfindungsgemäße Verfahren der Bildung von Ruß begegnet, damit die Standzeiten der Katalysatoren erhöht und die Wasserstoffausbeute vergrößert.

Bei Dampfreformieren wird durch die erfindungsgemäße Rückleitung eines Teils des erzeugten wasserstoffhaltigen Gases die  $H_2O$ -Konzentration im Reformier erhöht, was bekanntlich ebenfalls zur Verringerung der Ruß-Bildung beiträgt.

Schließlich wird bei der autothermen Reformierung durch die erfindungsgemäße Rückführung des wasserstoffhaltigen Stoffstromes Wasserstoff als Brennstoff für die exothermen Oxidationsreaktionen zur Verfügung gestellt, der somit als Energielieferant dient und zur Verminderung der durch die Kohlenwasserstoffe bereitzustellenden Reaktionswärme beiträgt.

Mit Vorteil läßt sich die Erfindung insbesondere dann einsetzen, wenn das durch die Reformierung erzeugte wasserstoffhaltige Gas einer Brennstoffzelle zur Stromerzeugung zugeleitet wird. Es sind mehrere Varianten denkbar, bei denen entweder vor, nach oder sowohl vor als auch nach der Zuleitung des Stoffstroms in die Brennstoffzelle ein Teil dieses Stoffstroms zum Reformier zurückgeführt wird. Vorteilhaft ist es, den gesamten vom Reformier erzeugten Stoffstrom der Anodenseite des Brennstoffzellensystems zuzuführen und einen Teil des die Brennstoffzelle verlassenden Stoffstroms wieder in den Reformier einzuspeisen. Durch

den Verbrauch von Wasserstoff in der Brennstoffzelle ist die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in dem die Brennstoffzelle verlassenden Stoffstrom relativ höher als im Eingangsstrom. Der die Brennstoffzelle verlassende Stoffstrom kann folglich das Boudouard-Gleichgewicht (3) wirksamer in Richtung auf eine Bildung von CO verschieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere bei autothemer Reformierung von Kohlenwasserstoffen, da hier ein Teil der Reaktionswärme vom rückgeführten Wasserstoff bereitgestellt werden kann.

Der verbleibende, aus der Brennstoffzelle austretende Stoffstrom kann nach Rückführung eines Teiles desselben zum Reformier zur vollständigen Verbrennung einem katalytischen Brenner zugeführt werden, der ein Teil der für die Verfahrensführung notwendigen Prozesswärme oder -energie zurückgewinnt.

Das Verfahren ist besonders zum Einsatz in einem Fahrzeug geeignet, bei dem ein Brennstoffzellensystem zum Antrieb und/oder zur Versorgung elektrischer Verbraucher eingesetzt wird. Die zur Versorgung des Brennstoffzellensystems notwendigen Wasserstoffmengen werden "on board" beispielsweise durch autotherme Reformierung von üblicherweise zum Verbrennungsmotorbetrieb eingesetztem Benzin erzeugt. Neben Wasserdampf wird dem Reformier als Oxidationsmittel Luft zugeführt.

Im folgenden soll ein Ausführungsbeispiel anhand der beigefügten Figuren die Erfindung näher erläutern.

Fig. 1 zeigt den bisherigen Verlauf der Stoffströme in einem Fahrzeug mit Wasserstoffantrieb.

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Gasströme bei einem Fahrzeug mit Wasserstoffantrieb unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Erfindung soll anhand des Einsatzes des erfindungsgemäßen Verfahrens für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge geschildert werden, bei denen Wasserstoff durch autotherme Reformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Kraftstoffs erzeugt und anschließend einem Brennstoffzellensystem zur Stromerzeugung zugeführt wird. Der autotherme Reformier ist in den Figuren mit der Bezugsziffer 1 gekennzeichnet. Dem Reformier 1 werden aus entsprechenden Zuleitungen oder Reservoirs Luft 4, Wasser 5 und Benzin 6 in geeigneten Druck- und Temperaturbereichen zugeführt. Wie eingangs geschildert, dient der in der Luft enthaltene Sauerstoff zur Erzeugung der benötigten Reaktionswärme durch exotherme Oxidationsreaktionen mit Kohlenstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen sowie Wasserstoff selbst. Die Kohlenwasserstoffe werden mit Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoff umgesetzt und gespalten. Verbleibende Mengen CO werden nach der Shift-Reaktion (2) in Wasserstoff umgewandelt und der resultierende Gasstrom einer Gasreinigung unterzogen.

Dieses den Reformier 1 verlassende Stoffgemisch wird in diesem Ausführungsbeispiel vollständig einer Brennstoffzelle 2, genauer der Anodenseite eines Brennstoffzellensystems 2 zugeführt. Dort wird 80% des enthaltenen Wasserstoffs zur Stromerzeugung umgesetzt, wodurch das Fahrzeug angetrieben und/oder elektrische Verbraucher im Fahrzeug versorgt werden können. Der die Anodenseite des Brennstoffzellensystems 2 verlassende Stoffstrom wird bisher üblicherweise einem katalytischen Brenner zugeführt, um ein Teil der verbrauchten Wärme/Energie zurückzugewinnen.

In Fig. 2 sind dieselben Komponenten aus der Fig. 1 mit denselben Bezugsziffern bezeichnet. Erfindungsgemäß wird ein Teil des vom Reformier 1 erzeugten wasserstoffhaltigen Gasstroms zum Reformier zurückgeführt, wobei in diesem Ausführungsbeispiel das wasserstoffhaltige Gas aus dem Reformier vollständig dem Brennstoffzellensystem 2 zuge-

leitet wird und erst anschließend die Rückführung zur Eingangsseite des Reformiers 1 erfolgt. Diese Rückführung erfolgt durch die Leitung 7, durch die der kleinere Teil des die Brennstoffzelle verlassenden Stoffstroms zum autothermen Reformier 1 geleitet wird. Die in diesem zurückgeleiteten Stoffstrom enthaltenen Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bewirken die folgenden Verbesserungen in der Prozessführung: die Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im autothermen Reformier begünstigt die Bildung von CO gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht (3), was zur Verminderung der Ruß-Bildung und zur erhöhten Ausbeute von 1% nach der Shift-Reaktion (2) führt. Der rückgeführte Wasserstoff vermindert den Anteil des für die autotherme Reformierung bereitzustellenden Brennstoffs, der von den zu spaltenden Kohlenwasserstoffen gebildet wird, wodurch der Wirkungsgrad der Wasserstoffherzeugung weiterhin erhöht wird. Die gesteigerte  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration führt in bekannter Weise zu einer weiteren Verringerung der Ruß-Bildung. Insgesamt erzielt das erfindungsgemäße Verfahren bei dem hier vorgestellten Einsatz eine Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades des Systems sowie dessen Lebensdauer.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff in einem Reformier, dem ein kohlenwasserstoffhaltiges Gemisch zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das von dem Reformier (1) erzeugte wasserstoffhaltige Gas wenigstens zum Teil zum Reformier (1) zurückgeführt und mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Gemisch dem Reformier (1) zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das von dem Reformier (1) erzeugte wasserstoffhaltige Gas vor der Rückführung einer Brennstoffzelle (2) zur Stromerzeugung zugeleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reformier (1) autotherm betrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die Brennstoffzelle (2) verlassende wasserstoffhaltige Gas zur vollständigen Verbrennung wenigstens zum Teil einem katalytischen Brenner (3) zugeführt wird.
5. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Erzeugung von Wasserstoff in einem Fahrzeug, bei dem Brennstoffzellen (2) zum Antrieb und/oder Versorgung elektrischer Verbraucher eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reformier (1) als kohlenwasserstoffhaltiges Gemisch ein Kraftstoff für Kraftfahrzeugantrieb, als sauerstoffhaltiges Gemisch Luft und zusätzlich Wasser oder Wasserdampf zugeführt werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

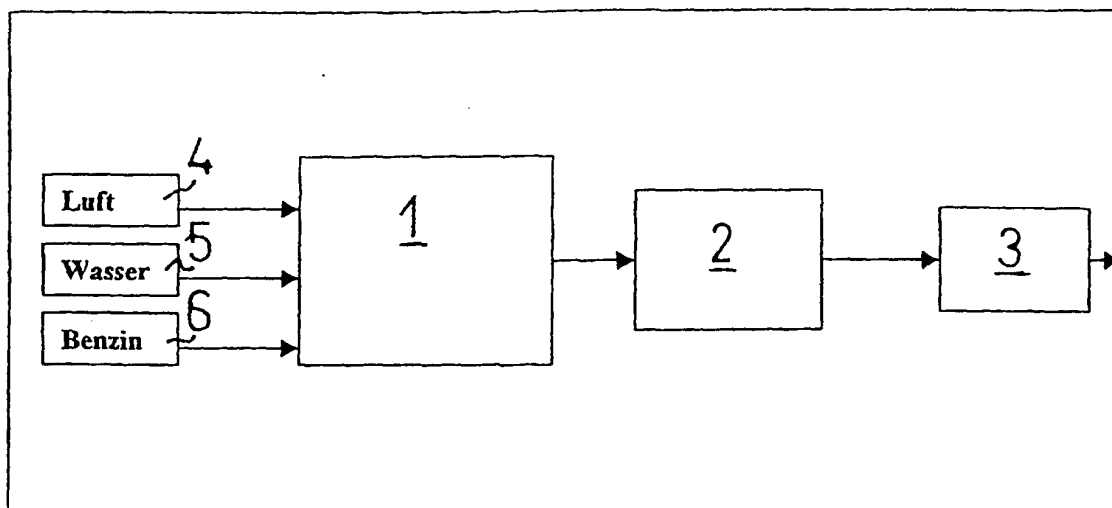


Fig. 1

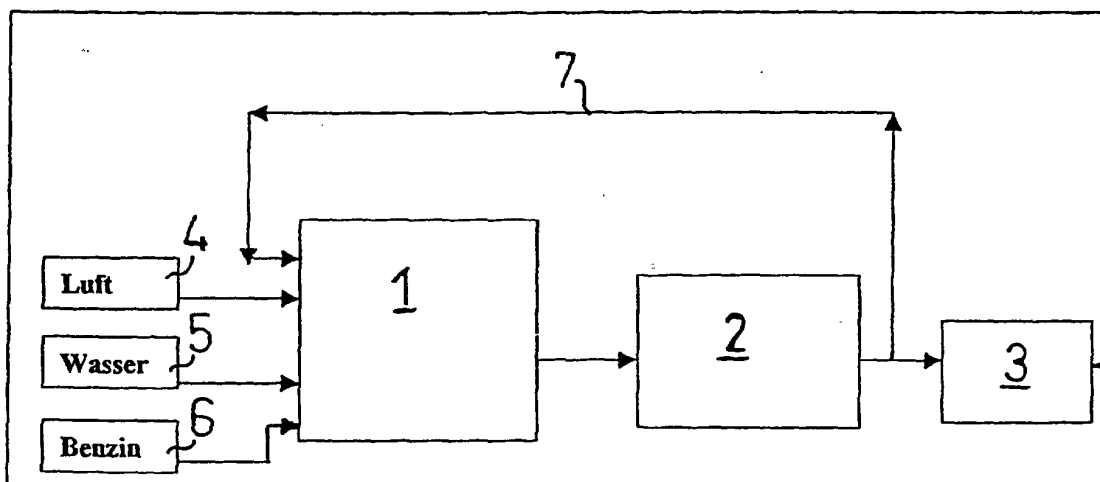


Fig. 2